

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 39 395 A 1

21 Aktenzeichen: 199 39 395.8  
22 Anmeldetag: 19. 8. 1999  
43 Offenlegungstag: 27. 4. 2000

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
A 01 N 43/08  
A 01 N 37/22  
A 01 N 43/48  
A 01 N 47/24  
A 01 N 43/713  
A 01 N 31/08  
A 01 N 55/04  
A 01 N 53/12

DE 199 39 395 A 1

66 Innere Priorität:  
198 48 892. 0 23. 10. 1998

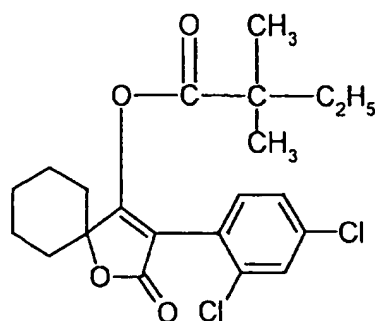
71 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Fischer, Reiner, Dr., 40789 Monheim, DE; Erdelen,  
Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Wirkstoffkombinationen mit insektiziden und akariziden Eigenschaften

57 Die neuen Wirkstoffkombinationen aus dem Dihydrofuranon-Derivat der Formel



(I)

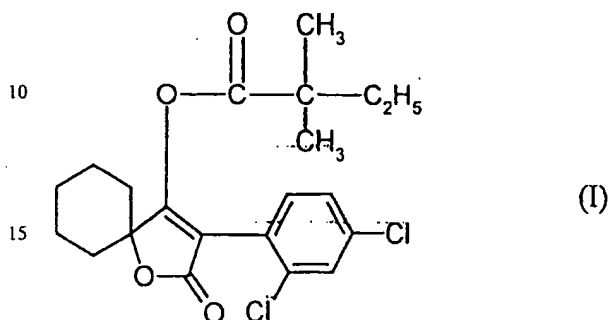
und den in der Beschreibung aufgeführten Wirkstoffen der Gruppen (1) bis (17) besitzen sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften.

DE 199 39 395 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus einem bekannten Dihydrofuranon-Derivat einerseits und weiteren bekannten pestiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

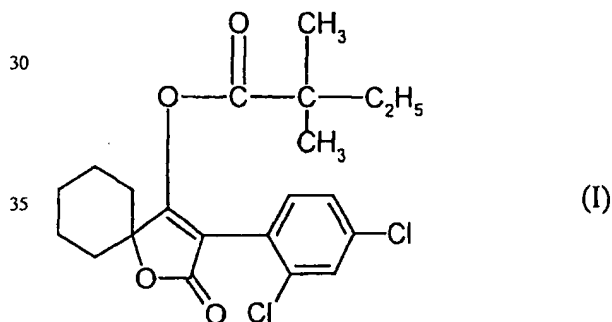
Es ist bereits bekannt, daß das Dihydrofuranon-Derivat der Formel



20 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, wie Insekten und unerwünschten Akariden eingesetzt werden kann (vgl. EP-A 0 528 156). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

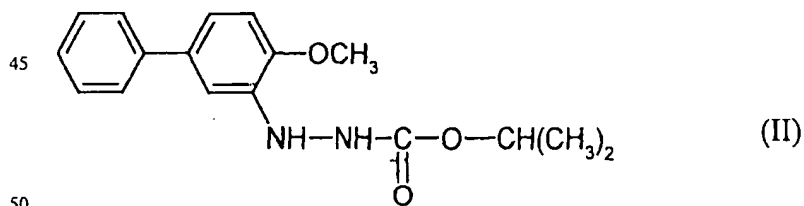
Weiterhin ist schon bekannt, daß zahlreiche Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93-22 297, WO 93-10 083, DE-A 26 41 343, EP-A 0 347 488, EP-A 0 210 487, US-A 3 264 177 und EP-A 0 234 045). Auch die Wirkung dieser Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen aus dem Dihydrofuranon-Derivat der Formel



40 und

(1) dem Phenylhydrazin-Derivat der Formel



(Bifenazate)

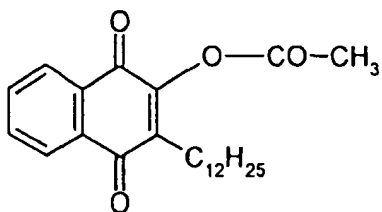
und/oder

55 (2) dem Makrolid mit dem Common Name

Abamectin (III)

und/oder

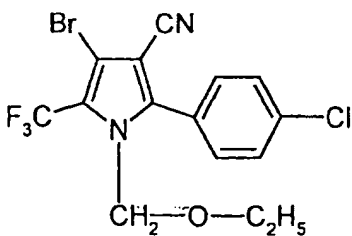
60 (3) dem Naphthalindion-Derivat der Formel



(IV)

(Acequinocyl)

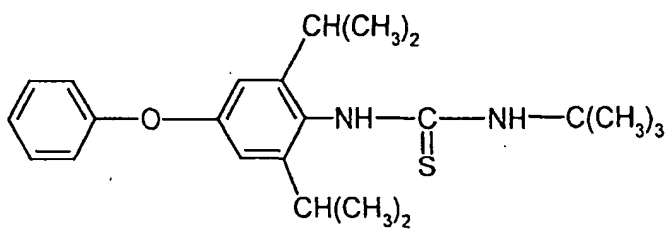
und/oder  
(4) dem Pyrrol-Derivat der Formel



(V)

(Chlorfenapyr)

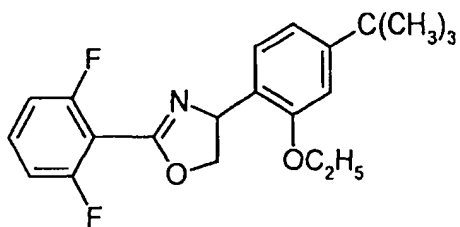
und/oder  
(5) dem Thioharnstoff-Derivat der Formel



(VI)

(Diafenthiuron)

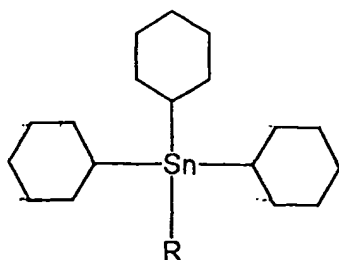
und/oder  
(6) dem Oxazolin-Derivat der Formel



(VII)

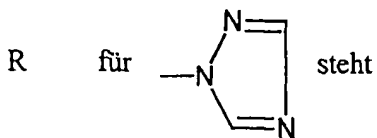
(Etoxazole)

und/oder  
(7) einem Organozinn-Derivat der Formel



(VIII)

in welcher



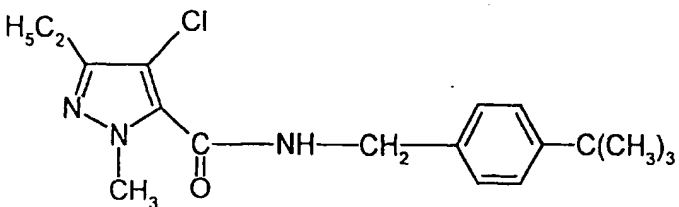
(VIIIa = Azocyclotin),

oder

R für -OH steht  
(VIIIb = Cyhexatin),

und/oder

(8) dem Pyrazol-Derivat der Formel

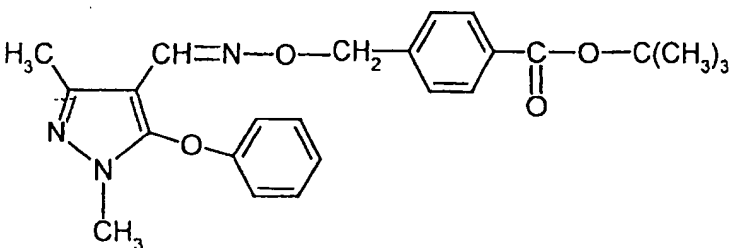


(IX)

(Tebufenpyrad)

und/oder

(9) dem Pyrazol-Derivat der Formel

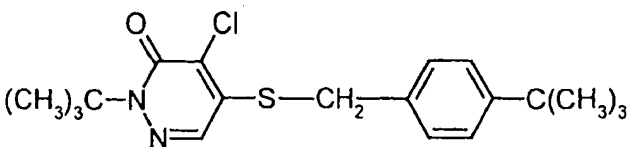


(X)

(Fenpyroximate)

und/oder

(10) dem Pyridazinon-Derivat der Formel

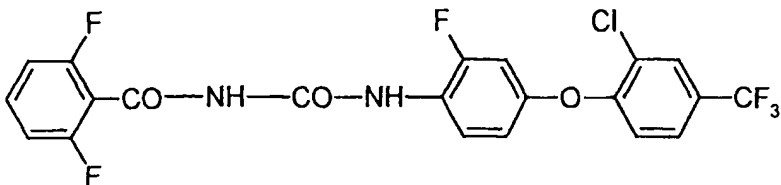


(XI)

(Pyridaben)

und/oder

(11) dem Benzoylharnstoff der Formel

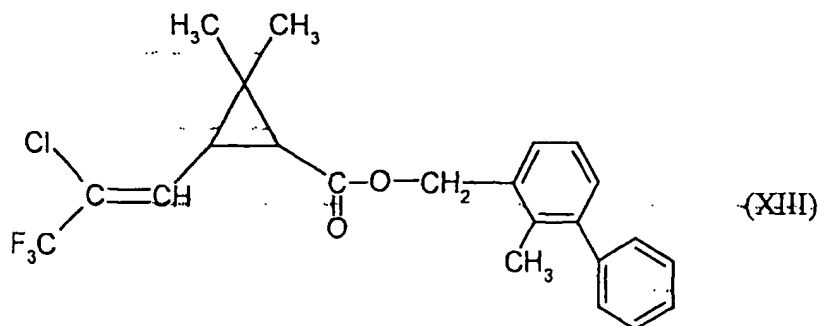


(XII)

(Flufenoxuron)

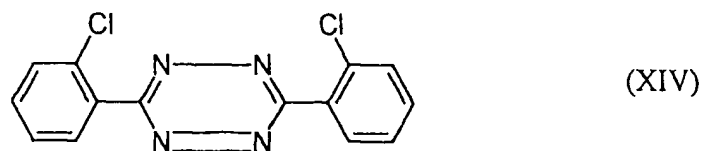
und/oder

(12) dem Pyrethroid der Formel



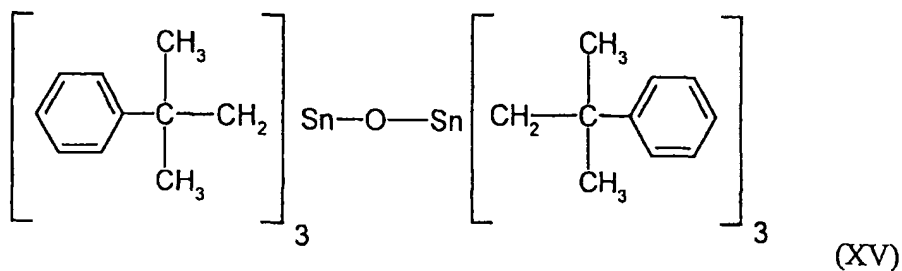
(Bifenthrin)

und/ oder  
(13) dem Tetrazin-Derivat der Formel



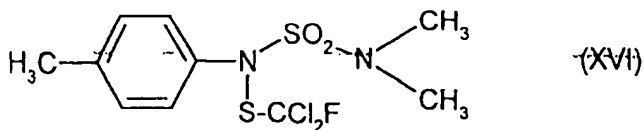
(Clofentezine)

und/oder  
(14) dem Organozinn-Derivat der Formel



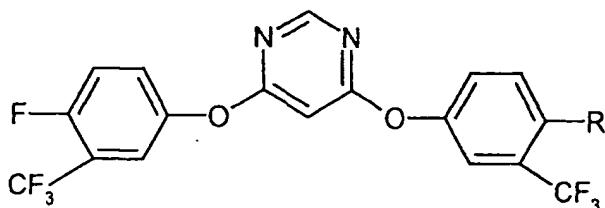
(Fenbutatin-oxide)

und/oder  
(15) dem Sulfensäureamid der Formel

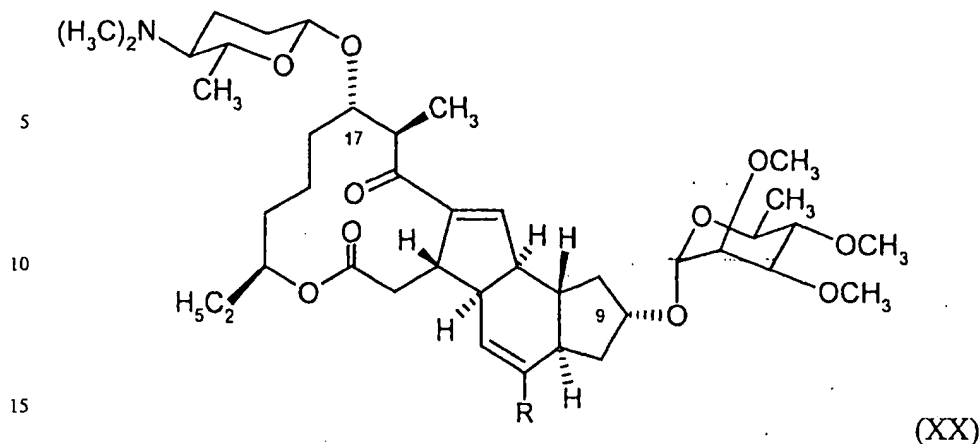


(Tolyfluanid)

(16) und/oder den Pyrimidylphenoletthern der Formel (XVII) und (XVIII) bekannt aus WO 94/02470 und EP 0 883 991



R = Cl(XVII); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -4-tetrafluoro-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
 R = NO<sub>2</sub>(XVIII); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-4-nitro-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
 R = Br(XIX); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-4-bromo-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
 (17) und/oder dem Makrolid der Formel



(Spinosad) ein Gemisch aus bevorzugt

85% Spinosyn A R = H

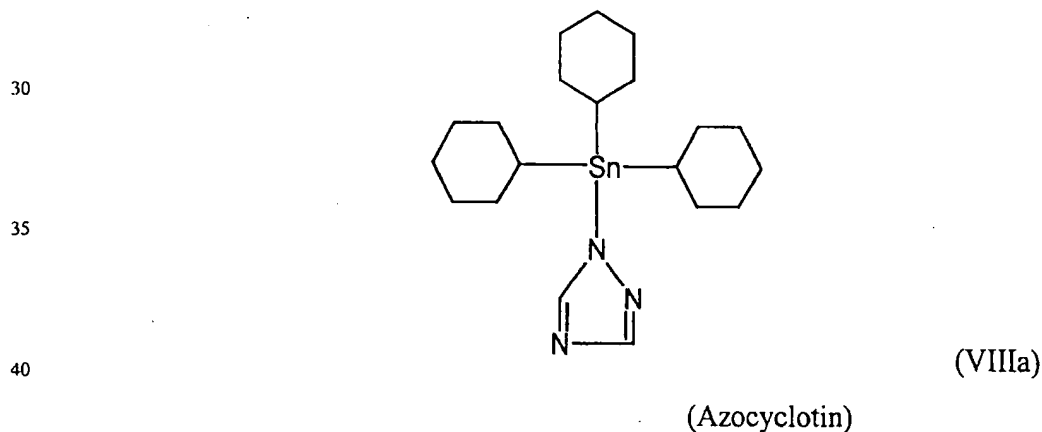
20 15% Spinosyn B R = CH<sub>3</sub>

sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

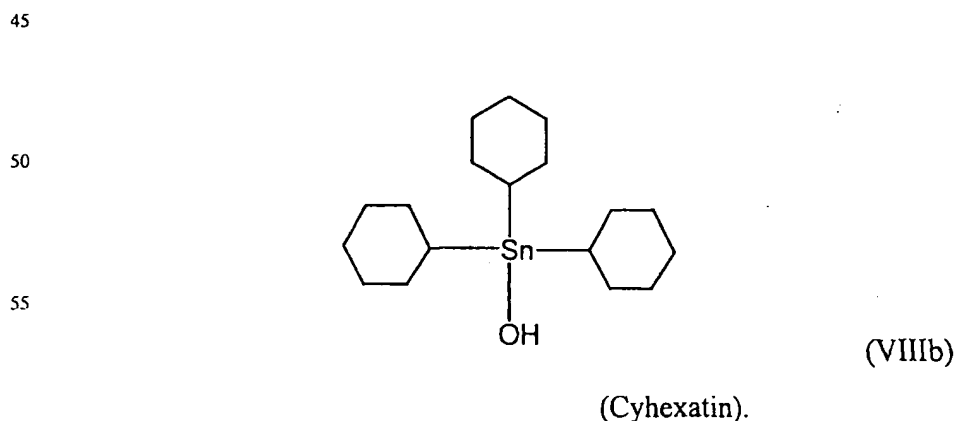
Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer, echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

25 Das Dihydrofuranon-Derivat der Formel (I) ist bekannt (vgl. EP-A 0 528 156).

Die Formel (VIII) umfaßt die Organozinn-Derivate der Formeln



und



60 Die in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen neben dem Dihydrofuranon-Derivat der Formel (I) außerdem vorhandenen, insektizid und akarizid wirksamen Komponenten sind ebenfalls bekannt. Im einzelnen werden die Wirkstoffe in den folgenden Publikationen beschrieben:

- 65
- (1) Phenylhydrazin-Derivat der Formel (II) WO 93-10 083
  - (2) Makrolid mit dem Common Name Abamectin (III) DE-A 27 17 040
  - (3) Naphthalindion-Derivat der Formel (IV) DE-A 26 41 343
  - (4) Pyrrol-Derivat der Formel (V) EP-A 0 347 488

- (5) Thioharnstoff-Derivat der Formel (VI) EP-A 0 210 487
- (6) Oxazolin-Derivat der Formel (VII) WO 93-22 297
- (7) Organozinn-Derivate der Formeln (VIIIa) The Pesticide Manual, 9th. Edition, Seite 48 und (VIIIb) US-A 3 264 177
- (8) Pyrazol-Derivat der Formel (IX) Farm Chemicals Handbook 1998, C 328
- (9) Pyrazol-Derivat der Formel (X) EP-A 0 234 045
- (10) Pyridazinon-Derivat der Formel (XI) EP-A 0 134 439
- (11) Benzoylharnstoff der Formel (XII) EP-A 0 161 019
- (12) Pyrethroid der Formel (XIII) EP-A 0 049 977
- (13) Tetrazin-Derivat der Formel (XIV) EP-A 0 005 912
- (14) Organozinn-Derivat der Formel (XV) DE-A 21 15 666
- (15) Sulfensäureamid der Formel (XVI) The Pesticide Manual, 11th. Edition, 1997, Seite 1208
- (16) Pyrimidylphenoether der Formeln (XVII) bis (XIX) WO 94102470 und EP-A 883 991 und
- (17) Spinosad der Formel (XX) EP-A 0 375 316.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben dem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff von den Verbindungen der Gruppen (1) bis (17). Sie können darüber hinaus auch weitere insektizid und/oder akarizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I)

- |   |   |
|---|---|
| 0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (1),<br>0,01 bis 2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (2),<br>0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (3),<br>0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (4),<br>1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (5),<br>0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (6),<br>0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (7),<br>0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (8),<br>0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (9),<br>0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (10),<br>0,05 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (11),<br>0,01 bis 2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (12),<br>0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (13),<br>0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (14),<br>0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (15),<br>0,05 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (16) und/oder<br>0,05 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (17). | 5<br>10<br>15<br>20<br>25<br>30<br>35<br>40 |
|---|---|

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| Aus der Ordnung der Isopoda z. B. <i>Oniscus asellus</i> , <i>Armadillidium vulgare</i> , <i>Porcellio scaber</i> .<br>Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. <i>Blaniulus guttulatus</i><br>Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. <i>Geophilus carpophagus</i> , <i>Scutigera spec.</i><br>Aus der Ordnung der Symphyla z. B. <i>Scutigerella immaculata</i> .<br>Aus der Ordnung der Thysanura z. B. <i>Lepisma saccharina</i> .<br>Aus der Ordnung der Collembola z. B. <i>Onychiurus armatus</i> .<br>Aus der Ordnung der Blattaria z. B. <i>Blatta orientalis</i> , <i>Periplaneta americana</i> , <i>Leucophaea maderae</i> , <i>Blattella germanica</i> .<br>Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. <i>Acheta domesticus</i> , <i>Gryllotalpa spp.</i> , <i>Locusta migratoria migratorioides</i> , <i>Melanoplus differentialis</i> , <i>Schistocerca gregaria</i> .<br>Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. <i>Forficula auricularia</i> .<br>Aus der Ordnung der Isoptera z. B. <i>Reticulitermes spp.</i> .<br>Aus der Ordnung der Anoplura z. B. <i>Phylloxera vastatrix</i> , <i>Pemphigus spp.</i> , <i>Pediculus humanus corporis</i> , <i>Haematopinus spp.</i> , <i>Linognathus spp.</i> .<br>Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. <i>Trichodectes spp.</i> , <i>Damalinae spp.</i> .<br>Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Hercinothrips femoralis</i> , <i>Thrips palmi</i> , <i>Thrips tabaci</i> .<br>Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. <i>Eurygaster spp.</i> , <i>Dysdercus intermedius</i> , <i>Piesma quadrata</i> , <i>Cimex lectularius</i> , <i>Rhodnius prolixus</i> , <i>Triatoma spp.</i> .<br>Aus der Ordnung der Homoptera z. B. <i>Aleurodes brassicae</i> , <i>Bemisia tabaci</i> , <i>Trialeurodes vaporariorum</i> , <i>Aphis gossypii</i> , <i>Brevicoryne brassicae</i> , <i>Cryptomyzus ribis</i> , <i>Aphis fabae</i> , <i>Doralis pomi</i> , <i>Eriosoma lanigerum</i> , <i>Hyalopterus arundinis</i> , <i>Macrosiphum avenae</i> , <i>Myzus spp.</i> , <i>Phorodon humuli</i> , <i>Rhopalosiphum padi</i> , <i>Empoasca spp.</i> , <i>Euscelis bilobatus</i> , <i>Nephotettix cincticeps</i> , <i>Lecanium corni</i> , <i>Saissetia oleae</i> , <i>Laodelphax striatellus</i> , <i>Nilaparvata lugens</i> , <i>Aonidiella aurantii</i> , <i>Aspidiotus hederarum</i> , <i>Pseudococcus spp.</i> , <i>Psylla spp.</i> .<br>Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. <i>Pectinophora gossypiella</i> , <i>Bupalus piniarius</i> , <i>Cheimatobia brumata</i> , <i>Lithocolletis blancardella</i> , <i>Hyponomeuta padella</i> , <i>Plutella maculipennis</i> , <i>Malacosoma neustria</i> , <i>Euproctis chrysorrhoea</i> , <i>Lymantria spp.</i> , <i>Bucculatrix thurberiella</i> , <i>Phyllocnistis citrella</i> , <i>Agrotis spp.</i> , <i>Euxoa spp.</i> , <i>Feltia spp.</i> , <i>Earias insulana</i> , <i>Heliothis spp.</i> , | 45<br>50<br>55<br>60<br>65 |
|---|----------------------------|

Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambigua, Homona magnanima, Tortrix viridana.

- 5 Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaeton cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthrenus spp., Sitophilus spp., Otiorhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon -solsti -halis, Lostelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

- 20 Aus der Ordnung der Acarina z. B. Acanthosiro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten und Akariden einsetzen, wie beispielsweise gegen Tetranychus spp., Panonychus spp., Hemitarsonemus spp., Tarsonemus spp., Brevipalpus spp., Phyllocoptura spp., Acarus spp., Bryobia spp. und Eriophyes spp.

- 25 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Insekten und Akariden notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können zur Blattapplikation oder auch als Beizmittel eingesetzt werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/

- 35 oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 40 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 45 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 60 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

- 65 Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmeizen oder Inkrustieren.



stieren.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S. R. Colby, Weeds 15 (1967), 20–22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

X den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha bedeutet,

Y den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von n g/ha bedeutet und

E den Wirkungsgrad beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha bedeutet,

dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Dabei wird der Wirkungsgrad in % ermittelt. Es bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Ist die tatsächliche Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d. h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

#### Beispiel A

##### Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

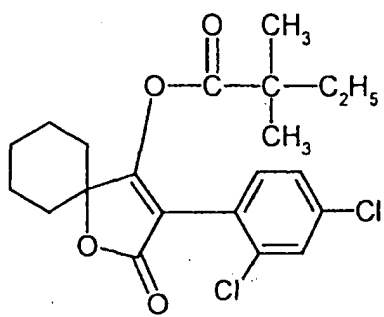
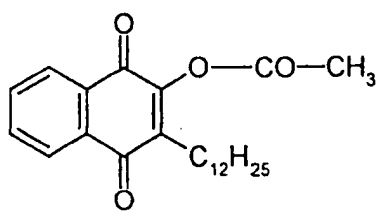
Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

## pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

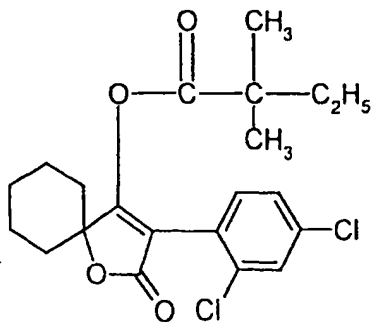
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 <sup>d</sup>
Bekannt:  (I)	0,00008	50
 (IV)	0,00008	0
Erfindungsgemäß:	0,00008	gef. ber.*
(I) + (IV)	+ }	90 50
(1:1)		
	0,00008	

gef. = gefundene Wirkung

ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

## Patentansprüche

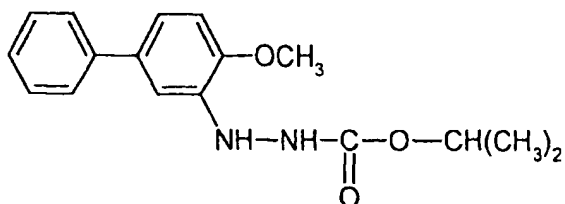
1. Insektizide und akarizide Mittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus dem Dihydrofuranon-Derivat der Formel



(I)

und

(1) dem Phenylhydrazin-Derivat der Formel



(II)

(Bifenazate)

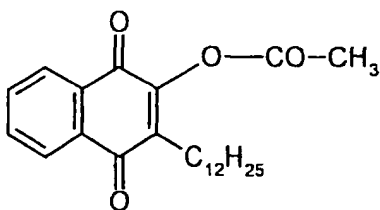
und/oder

(2) dem Makrolid mit dem Common Name

Avermectin (III)

und/oder

(3) dem Naphthalindion-Derivat der Formel

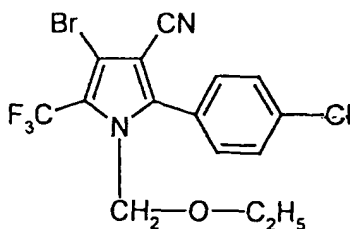


(IV)

(Acequinocyl)

und/oder

(4) dem Pyrrol-Derivat der Formel

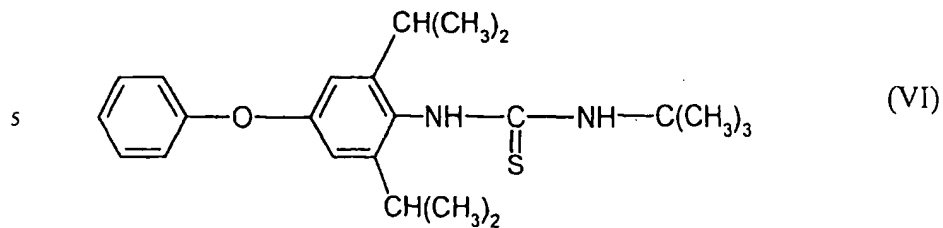


(V)

(Chlorfenapyr)

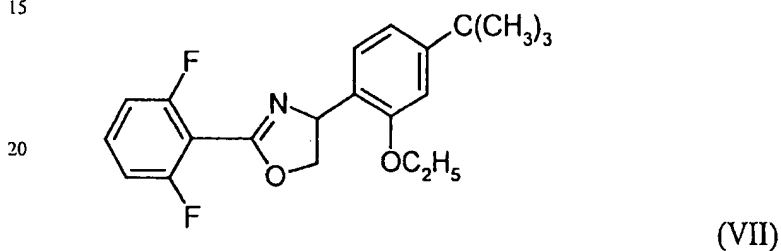
und/oder

(5) dem Thioharnstoff-Derivat der Formel



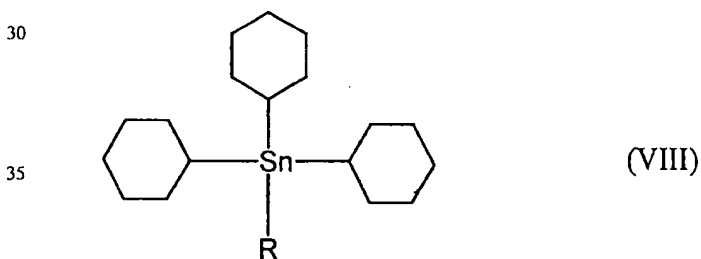
10 (Diafenthuron)

und/oder  
(6) dem Oxazolin-Derivat der Formel

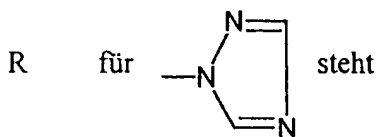


25 (Etoxazole)

und/oder  
(7) einem Organozinn-Derivat der Formel



40 in welcher

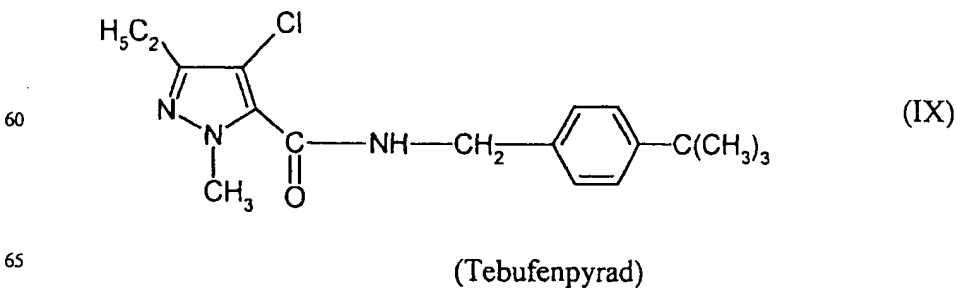


45 (VIIIa = Azocyclotin),

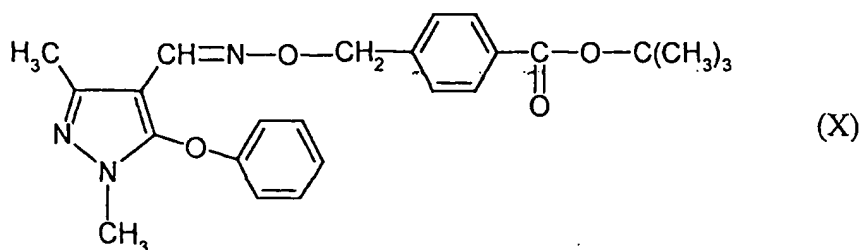
50 oder

R für -OH steht  
(VIIIb = Cyhexatin),

und/oder  
55 (8) dem Pyrazol-Derivat der Formel

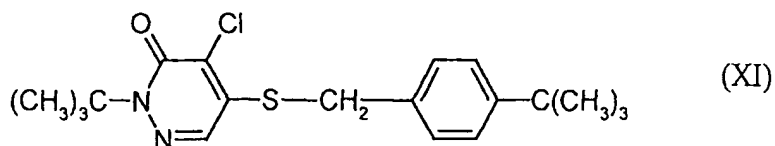


und/oder  
(9) dem Pyrazol-Derivat der Formel



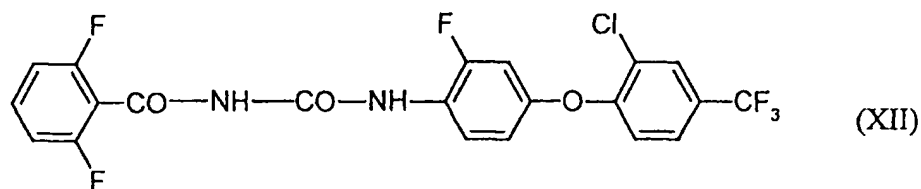
(Fenpyroximate)

und/oder  
(10) dem Pyridazinon-Derivat der Formel



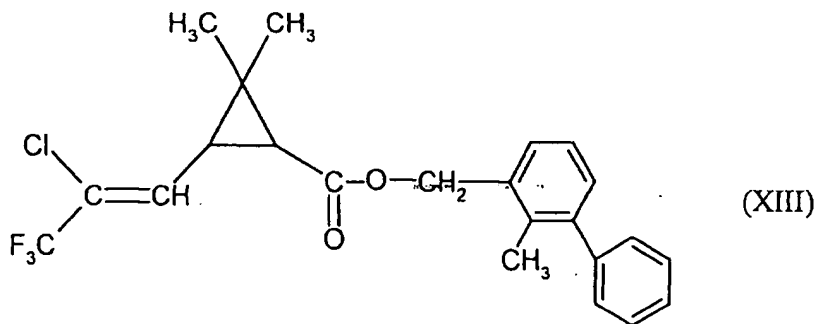
(Pyridaben)

und/oder  
(11) dem Benzoylharnstoff der Formel



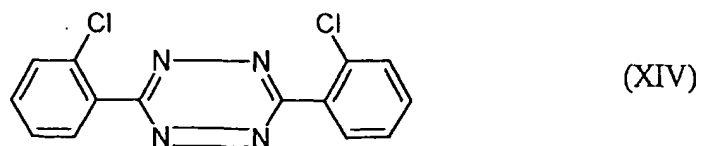
(Flufenoxuron)

und/oder  
(12) dem Pyrethroid der Formel



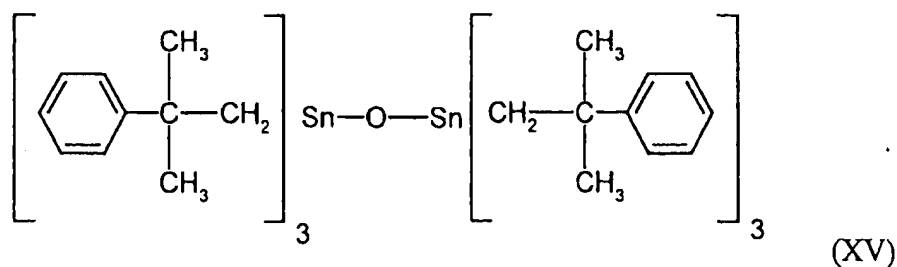
(Bifenthrin)

und/oder  
(13) dem Tetrazin-Derivat der Formel



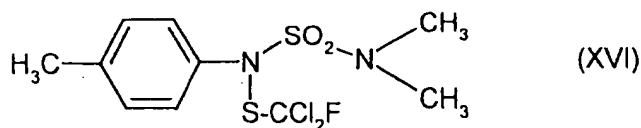
(Clofentezine)

und/oder  
(14) dem Organozinn-Derivat der Formel



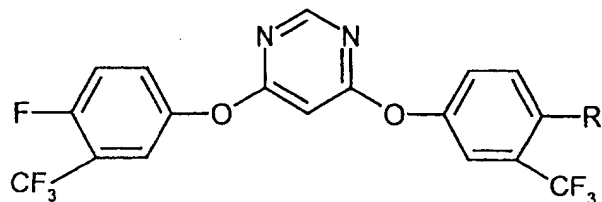
(Fenbutatin-oxide)

und/oder  
(15) dem Sulfensäureamid der Formel

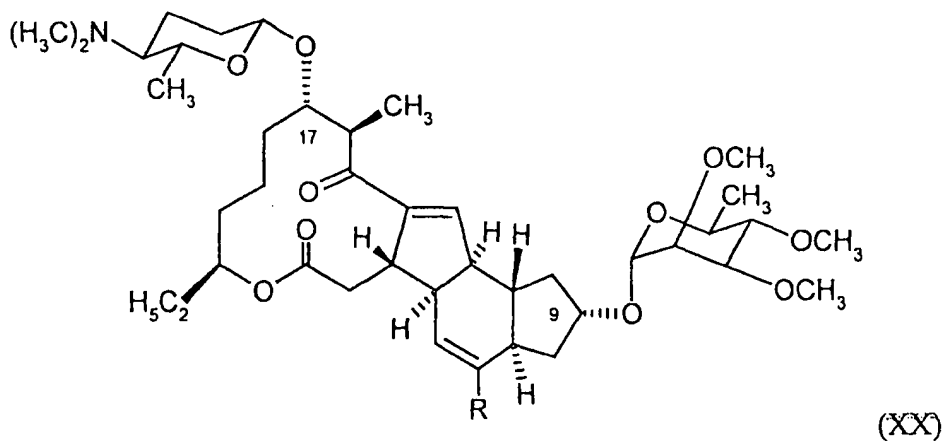


(Tolyfluanid)

(16) und/oder den Pyrimidylphenoletthern der Formel (XVII) und (XVIII) bekannt aus EP 0 883 991



R = Cl(XVII); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -4-tetrafluoro-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
R = NO<sub>2</sub>(XVIII); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-4-nitro-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
R = Br(XIX); 4-[(4-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3-tolyl)oxy]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-4-bromo-3-tolyl)oxy]-pyrimidin  
(17) und/oder dem Makrolid der Formel



(Spinosad) ein Gemisch aus bevorzugt

85% Spinosyn A R = H

15% Spinosyn B R = CH<sub>3</sub>

sowie Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wirkstoffkombinationen das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel (I) zu

- Wirkstoff der Gruppe (1) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (2) zwischen 1 : 0,01 und 1 : 2 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (3) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (4) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 10 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (5) zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (6) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (7) zwischen 1 : 0,5 und 1 : 10 liegt,

- Wirkstoff der Gruppe (8) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (9) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (10) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 5 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (11) zwischen 1 : 0,05 und 1 : 5 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (12) zwischen 1 : 0,01 und 1 : 2 liegt, 5
  - Wirkstoff der Gruppe (13) zwischen 1 : 0,5 und 1 : 10 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (14) zwischen 1 : 0,5 und 1 : 10 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (15) zwischen 1 : 0,5 und 1 : 10 liegt,
  - Wirkstoff der Gruppe (16) zwischen 1 : 0,05 und 1 : 5 liegt und
  - Wirkstoff der Gruppe (17) zwischen 1 : 0,05 und 1 : 5 liegt. 10
3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Akariden, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder deren Lebensraum ausbringt.
4. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und Akariden.
5. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -





US006818670B2

(12) **United States Patent**  
**Brück et al.**(10) Patent No.: **US 6,818,670 B2**  
(45) Date of Patent: **Nov. 16, 2004**(54) **ACTIVE INGREDIENT COMBINATION  
HAVING INSECTICIDAL AND ACARICIDAL  
CHARACTERISTICS**(75) Inventors: **Ernst Brück, Bergisch Gladbach (DE);  
Christoph Erdelen, Leichlingen (DE);  
Reiner Fischer, Monheim (DE)**(73) Assignee: **Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen  
(DE)**( \* ) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this  
patent is extended or adjusted under 35  
U.S.C. 154(b) by 0 days.(21) Appl. No.: **10/412,492**(22) Filed: **Apr. 11, 2003**(65) **Prior Publication Data**

US 2004/0023930 A1 Feb. 5, 2004

**Related U.S. Application Data**(62) Division of application No. 10/129,589, filed as application  
No. PCT/EP00/10620 on Oct. 27, 2000, now Pat. No.  
6,576,661.(30) **Foreign Application Priority Data**

Nov. 9, 1999 (DE) ..... 199 53 775

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ..... **A61K 31/34; A61K 31/33;  
A01N 57/00; A01N 43/00**(52) U.S. Cl. .... **514/473; 514/89; 514/183**(58) Field of Search ..... **514/473, 89, 183,  
514/444**(56) **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

2,494,283 A 1/1950 Cassaday et al. .... 260/461  
 2,502,258 A 3/1950 Hay et al. .... 260/648  
 2,578,652 A 12/1951 Cassaday ..... 260/461  
 2,586,655 A 2/1952 Hook et al. .... 260/461  
 2,685,552 A 8/1954 Stiles ..... 167/22  
 2,701,225 A 2/1955 Lorenz ..... 167/22  
 2,754,243 A 7/1956 Gysin et al. .... 167/33  
 2,758,115 A 8/1956 Lorenz ..... 260/248  
 2,767,194 A 10/1956 Fancher ..... 260/326  
 2,812,280 A 11/1957 Wilson et al. .... 167/30  
 2,812,281 A 11/1957 Meltzer et al. .... 167/30  
 2,873,228 A 2/1959 Willard et al. .... 167/22  
 2,903,478 A 9/1959 Lambrech ..... 260/479  
 2,908,605 A 10/1959 Beriger et al. .... 167/22  
 2,956,073 A 10/1960 Whetstone et al. .... 260/461  
 3,244,586 A 4/1966 Rigterink ..... 167/33  
 3,264,177 A 8/1966 Kenaga ..... 167/30  
 3,272,854 A 9/1966 Covey et al. .... 260/456  
 3,309,266 A 3/1967 Magee ..... 167/22  
 3,530,220 A 9/1970 Buchanan ..... 424/320  
 3,591,662 A 7/1971 Lorenz et al. .... 260/940  
 3,632,694 A 1/1972 Pearson et al. .... 260/969  
 3,639,620 A 2/1972 Donninger et al. .... 424/304  
 3,689,648 A 9/1972 Lorenz et al. .... 424/210  
 3,711,477 A 1/1973 Schelling et al. .... 260/247.1  
 3,716,600 A 2/1973 Magee ..... 260/959  
 3,729,565 A 4/1973 Harrison et al. .... 424/326

3,748,356 A 7/1973 Wellinga et al. .... 260/553 E  
 3,759,941 A 9/1973 Sampei et al. .... 260/307 H  
 3,763,143 A 10/1973 Buchanan ..... 260/239 E  
 3,781,355 A 12/1973 Harrison et al. .... 260/564 R  
 3,784,696 A 1/1974 Gubler ..... 424/308  
 3,801,680 A 4/1974 Magee ..... 260/950  
 3,825,634 A 7/1974 Magee ..... 260/956  
 3,825,636 A 7/1974 Kishino et al. .... 260/964  
 3,835,176 A 9/1974 Matsuo et al. .... 260/465 D  
 3,845,172 A 10/1974 Magee ..... 260/956  
 3,868,449 A 2/1975 Magee ..... 424/217  
 3,884,968 A 5/1975 Harrison et al. .... 260/501.14  
 3,885,032 A 5/1975 Magee ..... 424/212  
 3,898,334 A 8/1975 Kishino et al. .... 424/225  
 3,914,417 A 10/1975 Magee ..... 424/219  
 3,922,281 A 11/1975 Sauli ..... 260/307 C  
 3,922,533 A 11/1975 Royal ..... 235/150.27  
 3,933,908 A 1/1976 Wellinga et al. .... 260/553 E  
 3,947,529 A 3/1976 Kishino et al. .... 260/940  
 3,989,842 A 11/1976 Wellinga et al. .... 424/322  
 3,996,244 A 12/1976 Fujimoto et al. .... 260/332.2 A  
 4,004,031 A 1/1977 Drabek ..... 424/327  
 4,013,717 A 3/1977 Wellinga et al. .... 260/553 E  
 4,013,793 A 3/1977 Kishino et al. .... 424/210  
 4,016,179 A 4/1977 Fujimoto et al. .... 260/347.5  
 4,024,163 A 5/1977 Elliott et al. .... 260/347.4  
 4,031,235 A 6/1977 Fujimoto et al. .... 424/274  
 4,035,378 A 7/1977 Staubli et al. .... 260/302 E  
 4,039,680 A 8/1977 Fujimoto et al. .... 424/275  
 4,049,679 A 9/1977 Magee ..... 260/402.5

(List continued on next page.)

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

BE 552284 5/1957  
 BE 594699 9/1960  
 DE 814 142 9/1951

(List continued on next page.)

**OTHER PUBLICATIONS**

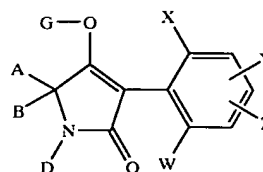
Weeds 15, (month unavailable) 1967, pp. 20–22, Calculat-  
 ing Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide  
 Combinations by S.R. Colby.

(List continued on next page.)

*Primary Examiner*—Alton Pryor(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Richard E. L. Henderson(57) **ABSTRACT**

The invention relates to novel active compound combina-  
 tions having very good insecticidal and acaricidal properties  
 and containing

(a) cyclic ketoenols having the formula



in which the groups W, X, Y, Z, A, B, D, and G have the  
 meanings given in the disclosure, and

(b) active compounds listed in the disclosure.

**3 Claims, No Drawings**